

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 29.042

N° 1.448.361

Classification internationale :

C 07 c

**Procédé de fabrication de l'acide acétique.**

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

**Demandé le 20 août 1965, à 16<sup>h</sup> 29<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 27 juin 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 32 de 1966.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 21 août 1964,  
sous le n° 34.254/1964, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un acide carboxylique en oxydant une oléfine, à savoir pour oxyder l'éthylène en acide acétique.

Le procédé suivant la présente invention consiste à mettre l'éthylène en contact avec une solution contenant un sel de palladium et un sel de l'un au moins des métaux tels que le fer, le cobalt et le manganèse, en présence de l'oxygène et d'un aldéhyde.

A titre de variante du sel de palladium, on peut utiliser, dans le procédé de l'invention, un composé de coordination du palladium, par exemple l'acétonyl acétonate de palladium.

La solution est, de préférence, essentiellement exempte d'ions halogénure, et pour cette raison, les sels métalliques qui y sont dissous ne sont de préférence pas des halogénures. Ainsi, le sel de palladium peut être commodément un sel d'un acide carboxylique, par exemple l'acétate palladeux, ou un autre sel quelconque de palladium qui est soluble dans le milieu réactionnel, et qui n'est pas un halogénure palladeux.

La concentration du sel ou du composé de coordination de palladium peut être comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$  molaire, de préférence entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  molaire.

D'une façon analogue, le sel de fer, de cobalt et/ou de manganèse n'est de préférence pas un halogénure, mais on peut utiliser un autre sel quelconque qui est soluble dans le milieu réactionnel. Ainsi, on peut avoir recours à un ou plusieurs carboxylates, comme l'acétate ferrique, cobalteux ou manganeux. Si on le désire, on peut préparer le sel *in situ*, par exemple en ajoutant un hydroxyde à une solution contenant de l'acide acétique. Il s'est avéré particulièrement avantageux d'utiliser des mélanges de sels de deux de ces métaux ou plus, en particulier des mélanges d'un sel ferrique avec une quantité secondaire, par exemple inférieure à 5 % en poids, en parti-

culier ne dépassant pas 1 % en poids, d'un sel cobalteux et/ou d'un sel de manganèse. Par exemple, un mélange approprié peut comprendre de l'acétate ferrique contenant une quantité de l'ordre de 0,1 % d'acétate cobalteux. Des mélanges contenant des sels ferrique et manganeux ont tendance à fournir un taux d'ensemble de conversion de l'éthylène plus élevé, mais ils peuvent conduire à la formation de plus grandes proportions de sous-produits qu'en utilisant des mélanges de sels ferriques et cobalteux. Le sel de fer, de cobalt ou de manganèse, ou le mélange de ces sels ou plus, peut aussi contenir avantageusement un sel de cuivre.

La concentration des sels de fer, de cobalt ou de manganèse, ou du mélange de deux de ces sels ou plus, est, d'une façon appropriée, comprise entre  $16^{-4}$  et  $10^{-2}$  molaire.

On peut utiliser dans le procédé une grande diversité d'aldéhydes. Ainsi, les aldéhydes à la fois aliphatiques et aromatiques sont appropriés. Les aldéhydes aliphatiques préférés sont les aldéhydes à poids moléculaire inférieur dans lesquels le groupe aldéhyde est relié à une chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, par exemple l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde ou l'iso-butyraldéhyde. Des aldéhydes aromatiques appropriés comprennent le benzaldéhyde.

La solution avec laquelle l'éthylène est mis en contact peut utiliser commodément l'acide acétique comme solvant, et de cette façon, l'isolement de l'acide acétique produit est grandement simplifié. Cependant, on peut aussi utiliser d'autres solvants organiques ne contenant que des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; par exemple, d'autres acides carboxyliques ou alcools sont appropriés, pour autant qu'ils soient liquides à la température réactionnelle. On peut également utiliser des milieux réactionnels aqueux, mais pour obtenir des vitesses de réaction qui sont commer-

cialement intéressantes, il est souhaitable que la solution ne contienne pas plus de 50 % en poids, en particulier pas plus de 10 % en poids d'eau. Un solvant préféré est l'acide acétique contenant 5 % en poids d'eau environ.

On met en œuvre le procédé suivant la présente invention en présence de l'oxygène. Une façon commode de conduire la réaction consiste à introduire l'éthylène dans le milieu réactionnel sous la forme d'un mélange avec de l'air ou de l'oxygène. Si l'on désire éviter d'utiliser des mélanges explosifs, il est souhaitable de recourir à des mélanges contenant des concentrations faibles ou élevées (plutôt qu'intermédiaires) d'oxygène. Pour éviter le risque que le mélange devienne explosif pendant le recyclage des gaz usés, il est préférable d'utiliser un mélange contenant des proportions d'oxygène de l'ordre de 20 % en volume ou moins; par exemple, il peut contenir 15 % ou 10 % d'oxygène en volume.

On peut mettre en œuvre le procédé à la pression atmosphérique ou à des pressions élevées, plus spécialement à des pressions s'élevant jusqu'à 50 atmosphères, en particulier à des pressions allant jusqu'à 20 atmosphères. Une certaine gamme de températures réactionnelles est appropriée, et il est particulièrement utile d'utiliser des températures comprises entre 60° et 120°C, plus spécialement, des températures comprises entre 70° et 100°C.

On peut mettre en œuvre le procédé par charges individuelles, mais un avantage du procédé réside dans le fait qu'il se prête, en particulier, à un fonctionnement continu. La transformation de l'éthylène en acide acétique semble impliquer la production de certaines quantités d'acétaldéhyde, et la réaction s'effectue, par conséquent, dans un milieu dont la teneur en aldéhyde est à peu près constante. Par suite, au cours d'un fonctionnement continu, tandis que l'éthylène et l'oxygène sont consommés et, par conséquent, doivent être continuellement ajoutés, il suffit d'ajouter l'aldéhyde en des quantités suffisantes pour compenser les pertes provoquées par la formation des sous-produits.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention.

**Exemple 1.** — On prépare un litre d'une solution contenant les composés suivants dans un solvant consistant en 95 % en poids d'acide acétique et en 5 % en poids d'eau :

	g	moles
Acétate palladeux .....	0,0225	$10^{-4}$
Acétate ferrique .....		$4 \times 10^{-3}$
Acétate cobalteux tétrahydraté .....	$5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$
Butyraldéhyde .....	16,2	0,225

(On prépare l'acétate ferrique *in situ* en dissolvant de l'hydroxyde ferrique qui vient d'être pré-

cipité dans l'acide acétique aqueux. Sa concentration est déterminée par analyse.)

On fait passer continuellement dans cette solution, qui est chauffée jusqu'à 70 °C, un courant gazeux contenant 85 % d'éthylène marqué par du carbone 14 et 15 % d'oxygène pendant 40 minutes. On isole du mélange de produit, 1,1 g au total d'acide acétique contenant des atomes de carbone 14.

**Exemple 2.** — On prépare un litre d'une solution contenant les composés suivants dans un solvant comprenant 95 % en poids d'acide acétique et 5 % en poids d'eau :

	g	moles
Acétate palladeux .....	0,0225	$10^{-4}$
Acétate ferrique (préparé <i>in situ</i> ) .....		$7,5 \times 10^{-3}$
Acétate cobalteux tétrahydraté .....	$2 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-6}$
Acétaldéhyde .....	3,9	$9 \times 10^{-2}$

On fait passer continuellement dans cette solution chauffée jusqu'à 80 °C, un courant gazeux contenant 15 % d'oxygène en volume et 85 % d'éthylène marqué par des atomes de carbone 14, pendant 6 heures et demie. On ajoute 176 g supplémentaires (4 moles) d'acétaldéhyde en de petites quantités pendant toute cette période de temps.

A la fin de la durée de la réaction, on analyse le mélange et on trouve qu'il contient 7,4 g d'acide acétique marqué par du carbone 14.

**Exemple 3.** — On prépare un litre d'une solution contenant les composés suivants dans un solvant comprenant 95 % en poids d'acide acétique et 5 % en poids d'eau :

Acétate palladeux .....	$3 \times 10^{-4}$ molaire
Acétate ferrique (préparé <i>in situ</i> ) ..	$6 \times 10^{-5}$ molaire
Acétate cobalteux tétrahydraté ....	$4 \times 10^{-6}$ molaire
Butyraldéhyde .....	0,225 mole

On fait passer continuellement dans cette solution, chauffée jusqu'à 90 °C, un courant gazeux contenant 15 % en volume d'oxygène et 85 % d'éthylène marqué par des atomes de carbone 14 pendant une heure.

A la fin de la réaction, on analyse le mélange, et on trouve qu'il contient 1,6 g d'acide acétique marqué par du carbone 14.

**Exemple 4.** — On répète les opérations de l'exemple 3 excepté que la solution est  $3 \times 10^{-3}$  molaire en acétate palladeux et que la durée de réaction est de 30 minutes.

A la fin de la réaction, on analyse le mélange, et on trouve qu'il contient 1,1 g d'acide acétique marqué par du carbone 14.

#### RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication de l'acide acétique, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à mettre de l'éthylène en contact avec une solution contenant un sel de palladium et un sel de l'un au moins des métaux tels que le fer, le cobalt et le manganèse, en présence de l'oxygène et d'un aldéhyde;

2° Le sel de palladium est un sel d'un acide carboxylique;

3° Le sel de palladium est l'acétate palladeux;

4° On met l'éthylène en contact avec une solution contenant un composé de coordination de palladium et un sel de l'un au moins des métaux tels que le fer, le cobalt et le manganèse, en présence de l'oxygène et d'un aldéhyde;

5° La concentration du sel ou du composé de coordination de palladium est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  molaire, de préférence entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  molaire;

6° Le sel de fer, de cobalt et de manganèse est un carboxylate;

7° Le sel est un acétate ferrique, cobalteux ou manganoux;

8° Le sel de fer, de cobalt et de manganèse est formé *in situ*;

9° On utilise un mélange de sels de deux des métaux tels que le fer, le cobalt et le manganèse, ou plus;

10° Le mélange comprend un sel ferrique avec une faible quantité d'un sel cobalteux et/ou d'un sel manganoux;

11° La quantité du sel cobalteux et/ou manganoux du mélange est inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids.

12° Les sels de fer, de cobalt ou de manganèse, ou le mélange de deux de ces sels ou plus contiennent un sel de cuivre;

13° La concentration des sels de fer, de cobalt ou de manganèse ou du mélange de deux de ces

sels ou plus est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  molaire;

14° L'aldéhyde est un aldéhyde aliphatique dans lequel le groupe aldéhyde est relié à une chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 6 atomes de carbone;

15° L'aldéhyde est l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde ou l'isobutyraldéhyde;

16° L'aldéhyde est le benzaldéhyde;

17° On utilise un solvant ne contenant que des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène;

18° Le solvant est un acide carboxylique ou un alcool liquide à la température réactionnelle;

19° L'acide carboxylique est l'acide acétique;

20° Le milieu réactionnel ne contient pas plus de 50 % en poids, de préférence pas plus de 10 % en poids, avantageusement 5 % en poids environ d'eau;

21° On introduit l'éthylène dans le milieu réactionnel en mélange avec de l'air ou de l'oxygène;

22° La proportion de l'oxygène dans le mélange est de 20 % en volume ou moins, par exemple de 15 ou de 10 % en volume;

23° On met en œuvre ledit procédé à la pression atmosphérique ou à une pression élevée;

24° La pression s'élève jusqu'à 50 atmosphères, de préférence jusqu'à 20 atmosphères;

25° On met en œuvre le procédé à une température comprise entre 60° et 120°C, de préférence entre 70° et 100°C.

B. A titre de produit industriel nouveau, l'acide acétique fabriqué par un procédé suivant le paragraphe A ou tout autre procédé équivalent.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT & RINUY